

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-260372

(43)Date of publication of application : 12.11.1987

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

C03B 8/02

C23C 20/00

H01B 3/00

H01B 19/00

(21)Application number : 61-103016

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 07.05.1986

(72)Inventor : HARA KOICHI  
SAGARA HIROHARU

## (54) INSULATING FILM FOR SOLAR CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an insulating film having flexibility up to a certain point, no pin-hole and high heat resistance and high insulating properties by using a film consisting of inorganic glass containing an organic group.

CONSTITUTION: A film formed onto a substrate is shaped by inorganic glass containing organic groups. Coating and baking onto the substrate of a sol liquid acquired by hydrolyzing and partially condensing a mixed liquid, to which at least one kind of a metallic alkoxide, an organometallic compound represented by at least one kind of  $RMe(OR')_3$  (where R represents a lower alkyl group and a phenyl group, R' the lower alkyl group and Me a metal), water, an organic solvent and acid or silica impalpable powder as required are added, are conducted once or more, thus manufacturing an insulating film for a solar cell. It is desirable that the temperature of said baking is kept to 500° C or less and the compounding ratio of said each component is kept within a range of the metallic alkoxide:silica impalpable powder:the organometallic compound:water:the organic solvent:acid=1:0 ~ 5:0.01 ~ 1:1 ~ 10:1 ~ 40:0 ~ 1.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

4

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-260372

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)11月12日

H 01 L 31/04  
C 03 B 8/02  
C 23 C 20/00  
H 01 B 3/00  
19/00

A-6851-5F  
7344-4G  
7128-4K  
F-8623-5E  
C-7227-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑥ 発明の名称 太陽電池用絶縁膜およびその製造方法

⑦ 特 願 昭61-103016

⑧ 出 願 昭61(1986)5月7日

⑨ 発 明 者 原 光 一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
⑩ 発 明 者 相 楽 弘 治 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
⑪ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
⑫ 代 理 人 弁理士 朝倉 正幸 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

太陽電池用絶縁膜およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1 基板上に形成される膜が有機基を含有する無機ガラスからなることを特徴とする太陽電池用絶縁膜。

2 少なくとも一種の金属アルコキシドと少なくとも一種の $RMe(OR')$ 、(ここでRは低級アルキル基およびフェニル基、 $R'$ は低級アルキル基、Meは金属)で表わせる有機金属化合物と水を有機溶媒と必要に応じて酸又はシリカ微粉末を加えた混合液を加水分解し、部分縮合を行わせて得たゾル液を基板上にコーティングと焼成を1回以上行うことを特徴とする太陽電池用絶縁膜の製造方法。

3 焼成温度が500℃以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の太陽電池用絶縁膜の製造方法。

4 金属アルコキシドが、 $Si(OR')_4$ 、

$Al_2(OR')_3$ 、 $Ti(OR')_4$ 、

$Zr(OR')_4$ であり、有機金属化合物が $RSi(OR')$ 、(ここでRは低級アルキル基及びフェニル基、 $R'$ は低級アルキル基)であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の太陽電池用絶縁膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、太陽電池用絶縁膜およびその製造法に関するもので、特にピンホールのない絶縁膜を低コストで製造する方法を提供するものである。

## 〔従来の技術〕

発電用太陽電池に使用される基板としては、SUS 304などのステンレス基板、ガラス基板などがある。ガラス基板を使用する場合には、その絶縁性を利用して一枚の基板を多数の矩形状に区切り、これを直列接続することにより高電圧型太陽電池としている。しかし、ガラス基板の欠点はその厚さを充分厚くしなければならないため、ステンレスなどの金属基板に比較してはるかに重く

なってしまうほか、ロールした基板を連続的に送り出し、アモルファスシリコン等を積層させてゆくロールツーロール方式が採用出来ないため、コストが非常に高いものになってしまう点である。

一方金属基板を使用する場合には、通常1μm以下の厚さのものを使用するため、大面積の太陽発電装置そのものの重量をガラス基板を用いた場合よりもはるかに軽くすることが出来るほか、上記のロールツーロール方式を採用することにより、コスト低減をはかることができるなどの利点を有している。一枚の基板上を多数の矩形に区切り、これを直列に接続して高電圧を取出すことはできない。このため金属基板上に絶縁膜を形成して、高電圧を取り出すことが行われている。

ところで、金属基板を用いる場合に使用する絶縁膜に要求される性質としては次の性質が挙げられる。

- ①ピンホールのない高絶縁性の膜であること。
- ②ロールツーロール方式に対応する柔軟性を持つこと。

ほか、ロールツーロール方式が採用できないからには、コスト低減をはかることも期待できない。

従って本発明の目的は、ある程度柔軟性を有するピンホールのない高耐熱性、高絶縁性の太陽電池用の絶縁膜及びこの膜を安価に製造し得る方法を提供することにある。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は上記の目的を達成するため、改善されたゾルゲル法を用いることにより可能となることを見出してなったものである。

すなわち、少なくとも一種の金属アルコキシドと少なくとも一種の $RMe(OR')$ （ここで、 $R$ は低級アルキル基及びフェニル基、 $R'$ は低級アルキル基、 $Me$ は金属）で表わせる有機金属化合物と水と有機溶媒と必要に応じて酸又はシリカ微粉末を加えた混合液を加水分解し、部分縮合を行わせて得たゾル液を基板上にコーティングと焼成を1回以上行うことにより達成される。ここでコーティングと焼成は1回でも良いが、2回以上繰り返すことにより、ピンホールのないより完全な

③アモルファスシリコン等を積層するとき 300℃程度の温度に基板を加熱するため、これに耐えられる耐熱性を有していること。  
等である。

このような膜を形成する方法としては、無機物の絶縁性の材料を真空蒸着法、CVD法などを用いて絶縁性の膜を得る方法、ポリイミドなどの耐熱性のプラスチック材料をコーティングする方法などが考えられているが、真空蒸着法、CVD法を使用して絶縁性の無機材料をコーティングする場合は、ピンホールのない膜を得ることがきわめて困難であるばかりでなく、ロールツーロール方式に適した大面積の連続的な膜を低コストで得るにはほとんど不可能である。一方ポリイミドなどの絶縁性の耐熱プラスチックを使用する場合、材料自身の問題から当然高コストとなるほか、必ずしも耐熱性が充分とはいえない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

上記の如く、ガラス基板を太陽電池用の基板として使用する場合には装置全体の重量が増加する

膜を得ることができる。

また、こうして得られた膜で重要な点は有機基を含有する無機ガラスであるという点で有機基を含有させることによりはじめてピンホールのない柔軟性を持つ膜が得られるのである。このように有機基を含有する膜を得るには、焼成温度を500℃以下で焼成することにより可能となる。

本発明における金属アルコキシドとは $(Me(OR'))_n$ で表わされ、 $Me$ は金属を表わし、酸化物としてガラスを形成し得る $Si$ 、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 等が望ましい。また $R'$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ などのアルキル基である。金属アルコキシドとしては、例えば $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Al(OC_3H_7)_3$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ などが挙げられる。

また有機金属化合物は $RMe(OR')_{n-1}$ として表わせるが、ここで $R$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ などのアルキル基やフェニル

基であり、R' は  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$  などの低級アルキル基である。有機金属化合物としては、例えば  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  などが挙げられる。

一方有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコールおよびアセチルアセトン、エーテル、ベンゼンなどの溶媒などが挙げられる。

本発明では上記の金属アルコキシド、有機金属化合物、水を必要に応じてシリカ微粉末と有機溶媒中に溶解される。この配合割合は、下記の範囲にあることが望ましい。すなわち、金属アルコキシド：シリカ微粉末：有機金属化合物：水：有機溶媒：膜＝1：0～5：0.01～1：1～10：1～40：0～1。

こうして得られたゾル溶液を鉄、ガラス、シリコン、ステンレス、銅などの各種基板上に浸漬引上げ法、スプレー法、円心拡散法でコーティング

し、乾燥、熱処理を行うことにより得られる。また熱処理条件としては膜内の有機基－Rを燃焼させないことが重要であり、300～500℃では－OR'を燃焼させ、なおかつ－Rを残す必要がある。メチル基では500℃以下、その他の低級アルキル基では400℃以下、フェニル基では500℃以下で行えば良い。この焼成は酸化雰囲気で行っても良いが、350℃以下を酸化雰囲気で行なった後、不活性雰囲気中で又は真空中で行うことにより、膜密度、付着力ともに高い膜を得ることができる。〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

表に示す配合成分のゾル溶液を20×20×0.5mmのステンレス製の板に浸漬引上げ法により、それぞれ表に示す焼成条件で有機基含有のガラス質の膜を得た。これらの膜はピンホールが全くなく、充分な絶縁性と必要な柔軟性を有していることが確認された。(以下余白)

(単位モル)									
	1	2	3	4	5		6	7	
テトラエトキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	有
メチルトリエトキシシラン	0.4	0.3			0.2		0.2	0.2	空
フェニルトリエトキシシラン			0.2	0.2	0.1		0.1	0.1	気
アルミニウムイソプロポキシド					0.01		0.01	0.01	有
ジルコニウムテトラエチレート		1.0		1.0				1.0	空
シリカ微粉末					10.0		20	5.0	2.5
エタノール	6.0	20.0	7.0	20.0	2.7		2.7	2.7	0.01
水	2.7	2.7	2.7	2.7	0.01		0.01	0.01	有
塩 酸	0.01	0.01	0.01						有
焼成	350	320	350	500	320	500	320	500	420
時 間 (H)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
条 件	空 気	酸素	空 気	空 気	酸素	ヘリウム	空 気	真空	空 気
ビンホルルの有無			無	無					